

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-217008

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/04	LRH		C 0 8 L 81/04	LRH
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
5/00			5/00	
C 0 8 L 101/02			C 0 8 L 101/02	
C 0 9 K 3/10			C 0 9 K 3/10	F
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平8-80574

(22)出願日 平成8年(1996)3月8日

(31)優先権主張番号 特願平7-340013

(32)優先日 平7(1995)12月4日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000219325

東レチオコール株式会社

千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビル

(72)発明者 松本和則

千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコール株式会社千葉工場内

(74)代理人 弁理士 香川 幹雄

(54)【発明の名称】 硬化型組成物及び複層ガラスシーリング材

(57)【要約】

【課題】チオール基含有ポリマーを MnO_2 を用いて硬化させる場合に、温水浸せき後の引張り強度低下率が効果的に抑制できる硬化型組成物及びかかる硬化型組成物からなる複層ガラスシーリング材を提供すること。

【解決手段】末端に少なくとも2個のチオール基を持つチオール基含有ポリマーと、 MnO_2 と、老化防止剤及び／又は酸化剤とを含有せしめてなる硬化型組成物及びかかる硬化型組成物からなる複層ガラスシーリング材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)末端に少なくとも2個のチオール基を有するポリマー100重量部に対して、

(2) MnO_2 0.5～50重量部と、

(3) 老化防止剤0.01～50重量部及び／又は酸化剤0.01～50重量部とを含有せしめてなる硬化型組成物。

【請求項2】請求項1に記載の硬化型組成物において、前記老化防止剤はフェノール系であることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載の硬化型組成物において、前記酸化剤は過酸化亜鉛であることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項4】請求項1又は請求項2に記載の硬化型組成物において、前記酸化剤は酸化カルシウムであることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項5】請求項1又は請求項2に記載の硬化型組成物において、前記酸化剤は酸化亜鉛であることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれかの硬化型組成物からなる複層ガラスシーリング材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は MnO_2 とチオール基の反応により硬化する硬化型組成物及び複層ガラスシーリング材に関し、特に温水浸せき後の引張り強度低下率が小さく、シーリング材として利用可能な硬化型組成物及び複層ガラスシーリング材に関する。

【0002】

【従来の技術】1分子中に2個以上のチオール基を含むポリマーは酸化剤と混合すれば容易に硬化し、又チオール基はエポキシ基、イソシアネート基等とも容易に反応して高分子量化することから、シーリング材、塗料、接着剤に広く用いられている。特に複層ガラス用の2次シールには、水蒸気・ガス低透過性、接着性等の性能面の良さ及び作業性の良さなどからチオール基を含むポリマーが主流として使用されている。

【0003】これらのチオール基含有ポリマーの酸化剤としては、無機酸化物、無機過酸化物、有機過酸化物等が知られているが、一般的には PbO_2 、 MnO_2 、 ZnO_2 、 CaO_2 等の金属酸化物が広く使われており、上記した複層ガラス用のシーラント用途においては MnO_2 が主に使われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】チオール基含有ポリマーは MnO_2 を用いて硬化させた場合、容易に硬化されかつ良好な物性を発現する。しかし、複層ガラスシーラント用途のような耐温水浸せき性が必要とされる場合

に、温水浸せき試験を行うと、引張り強度が浸せき後に大幅に低下してしまう問題があった。

【0005】従って、本発明の目的は、チオール基含有ポリマーを MnO_2 を用いて硬化させた場合に、温水浸せき後に引張り強度の低下率が抑制できる硬化型組成物及びかかる硬化型組成物からなる複層ガラスシーリング材を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、ポリサルファイドポリマー等のチオール基を有するポリマーに、硬化剤である MnO_2 とともに、特定の化合物を添加すれば、温水浸せき後でも引張り強度の低下率を抑制できる硬化型組成物が得られることを見だし、本発明に想到した。

【0007】すなわち本発明の硬化型組成物は、(1)末端に少なくとも2個のチオール基を有するポリマー100重量部に対して、(2) MnO_2 0.5～50重量部と、(3) 老化防止剤0.01～50重量部及び／又は酸化剤0.01～50重量部とを含有せしめてなるものである。

【0008】そして、本発明において、老化防止剤はフェノール系化合物であることが好ましく、また、酸化剤は過酸化亜鉛、酸化カルシウム、及び酸化亜鉛であることが好ましい。

【0009】また、本発明の複層ガラスシーリング材は、かかる硬化型組成物からなる複層ガラスシーリング材である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明を以下詳細に説明する。本発明の硬化型組成物は、(1)末端に少なくとも2個のチオール基を有するポリマー100重量部に対して、(2) MnO_2 0.5～50重量部と、(3) 老化防止剤0.01～50重量部及び／又は酸化剤0.01～50重量部との組成物である。

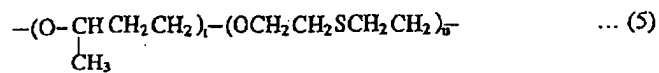
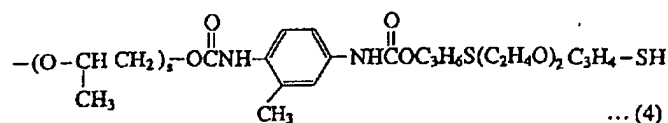
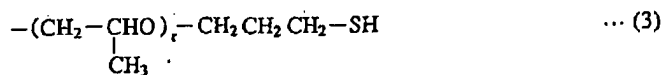
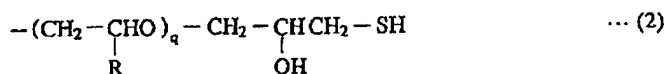
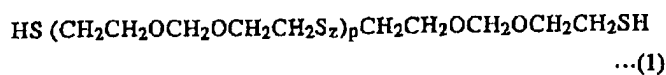
[1] チオール基含有ポリマー

本発明におけるチオール基を含有するポリマーとしては、例えば米国特許第2,466,963号に記載されているポリサルファイドポリマー、特公昭47-48279号記載のチオール基含有ポリエーテルポリマー、特開平4-363325記載のポリサルファイドポリエーテルポリマーが挙げられる。

【0011】この他の既知ポリマーとしては、米国特許3,923,748号記載の液状ポリマー、米国特許4,092,293号及び特公昭46-3389号に記載のポリメルカプタン等が挙げられる。好ましいチオール基含有ポリマーの一例を表す一般式を以下に示す。

【0012】

【化1】



ただし、pは0～25の整数、q、r、s、t、uは2～100の整数、vは0～50の整数、zは1～4の整数、Rは水素又はメチル基を表す。

[2] MnO₂

MnO₂は、従来の硬化型組成物の硬化剤として用いられたもので良い。本発明の組成物において、MnO₂の配合量はチオール基含有ポリマー100重量部に対して、0.1～50重量部であるのが好ましい。MnO₂配合量が0.1部未満であると(1)チオール基含有ポリマーの硬化が不十分となり、50重量部を越えると経済上好ましくない。

[3] 老化防止剤及び/又は酸化剤

(a) 老化防止剤

老化防止剤は、種々の原因によって起こる、ポリマーの劣化を抑制する性質を有する化合物であり、アミン系、アミン-ケトン系、フェノール系、ベンツイミダゾール系、ジチオカルバミン酸塩系、チオウレア系、亜リン酸系、有機チオ酸系、特殊ワックス系及びこれらの混合物等に分類される。これらの物質はいずれの使用も可能であるが、その中でも、フェノール系老化防止剤を用いるのが好ましい。フェノール系老化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

〔略号DTBMP：大内新興化学工業(株)製「ノクラック 200」、川口化学工業(株)製「アンテージ BHT」、精工化学(株)製「スワノックス BHT」〕、モノ(又はジ又はトリ)(α-メチルベンジル)〔略号SP：大内新興化学工業(株)製「ノクラック SP」、川口化学工業(株)製「アンテージ SP-P」、精工化学(株)製「ノンフレックスWS」〕、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)〔略号MBMTB：大内新興化学工業(株)製「ノクラック NS-6」、川口化学工業(株)製「アンテージ W-400」、精工化学(株)製「ノンフレックス MBP」〕、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)〔大内新興化学工業(株)製「ノクラック NS-5」、川口化学工業(株)製「アンテージ W-500」、精工化学(株)製「ノンフレックス EB T」〕、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)〔略号BBMTBP：大内新興化学工業(株)製「ノクラック NS-30」、川口化学工業(株)製「アンテージ W-300」、精工化学(株)製「ノンフレックス BB」〕、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)〔略号DTBMP：大内新興化学工業(株)製「ノクラック 200」、川口化学工業(株)製「アンテージ BHT」、精工化学(株)製「スワノックス BHT」〕、モノ(又はジ又はトリ)(α-メチルベンジル)〔略号SP：大内新興化学工業(株)製「ノクラック SP」、川口化学工業(株)製「アンテージ SP-P」、精工化学(株)製「ノンフレックスWS」〕、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)〔略号MBMTB：大内新興化学工業(株)製「ノクラック NS-6」、川口化学工業(株)製「アンテージ W-400」、精工化学(株)製「ノンフレックス MBP」〕、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)〔大内新興化学工業(株)製「ノクラック NS-5」、川口化学工業(株)製「アンテージ W-500」、精工化学(株)製「ノンフレックス EB T」〕、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)〔略号BBMTBP：大内新興化学工業(株)製「ノクラック NS-30」、川口化学工業(株)製「アンテージ W-300」、精工化学(株)製「ノンフレックス BB」〕、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)〔略号DTBMP：大内新興化学工業(株)製「ノクラック 200」、川口化学工業(株)製「アンテージ BHT」、精工化学(株)製「スワノックス BHT」〕

ール) [略号TBMTBP: 大内新興化学工業(株) 製「ノクラック 300」、川口化学工業(株) 製「アンテージ クリスタル」、精工化学(株) 製「ノンフレックス BPS」]、1, 1-ビス(4ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン [略号BHOPC]、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン [略号DBHQ: 大内新興化学工業(株) 製「ノクラック NS-7」、川口化学工業(株) 製「アンテージ DBH」、精工化学(株) 製「ノンフレックス アルバ」]、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン [略号DAHQ: 大内新興化学工業(株) 製「ノクラック DAH」、川口化学工業(株) 製「アンテージ DAH」] 等が挙げられる。

(b) 酸化剤

酸化剤としては、従来のチオール基含有ポリマーの硬化剤として用いられる物質が使用できる。これらの具体例としては、 FeO_2 、 PbO_2 、 ZnO_2 、 CaO_2 等の無機過酸化物、 CuO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 等の無機酸化物、 Na_2CrO_4 、 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、過炭酸ソーダ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$) 等の無機酸化剤、過酢酸ナトリウム、ベンゾイルパーオキシド、過酸化尿素等の有機過酸化物、ニトロベンゼン、パラキノンジオキシム等の有機酸化剤が挙げられる。中でも、特に ZnO_2 、 CaO 、及び ZnO を用いるのが好ましい。

【0013】上記老化防止剤及び酸化剤のいずれか一種を用いても良いし、老化防止剤と酸化剤を組み合わせて用いても良い。老化防止剤又は酸化剤のどちらかを用いる場合、本発明の組成物における特定物質(3)(a) 老化防止剤又は(b) 酸化剤の配合量は、(1) チオール基含有ポリマー100重量部に対して、0.1~50重量部とするのが好ましい。(a) 老化防止剤と(b) 酸化剤を組み合わせて用いる場合、本発明の組成物における特定の物質(3)((a)+(b))の配合量は、(1) チオール基含有ポリマー100重量部に対して0.2~100重量部とし、(a)、(b)の配合量は共に0.1~50重量部とするのが好ましい。(a) 及び(b)の配合量が0.1重量部未満では、温水浸せきの後の引張り強度低下率を抑制する効果に乏しく、50重量部を越えると経済上好ましくない。

(c) その他の添加物

本発明の硬化性組成物には、さらに経済性、組成物を施工する際の作業性及び硬化後の物性を改良する目的で、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化チタン、カーボン、シリカ等充填剤や、可塑剤、接着付与剤、加硫促進剤、イオウ粉等の通常のチオール基含有ポリマー硬化物に使用されるものを添加することができる。

【0014】次に、本発明の作用について述べる。チオール基含有ポリマーは MnO_2 を用いて硬化させた場合、硬化し易く、かつ良好な物性を発現する。しかし、

温水浸せきの後の引張り強度が大幅に低下してしまう。本発明では、チオール基含有ポリマーを MnO_2 で硬化させる際に、老化防止剤及び/又は酸化剤を加えることにより、温水浸せきの後の引張り強度低下率を効果的に抑制できる。このような効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、老化防止剤が、硬化組成物内ポリマーが温水浸せき中に受ける熱や水による酸化(劣化)を抑制する為と考えられる。また、酸化剤添加による効果も同様に明らかではないが、チオール基との反応で生じた水溶性のMn化合物を酸化し、水に溶解難い MnO_2 にするためと考えられる。

【0015】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。なお、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例1】ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株) 製、「チオコールLP23」)100重量部に充填剤(カーボン)50重量部と、老化防止剤DAHQ(大内新興化学工業(株) 製、「ノクラック DAH」)とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤(ブチルベンジルフタレート)15重量部を配合し、三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

【実施例2】ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株) 製、「チオコールLP23」)100重量部に充填剤(カーボン)50重量部と、老化防止剤W-500(川口化学工業(株) 製、「アンテージ W-500」)とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤(ブチルベンジルフタレート)15重量部を配合し、三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

【実施例3】ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株) 製、「チオコールLP23」)100重量部に可塑剤(ブチルベンジルフタレート)52重量部、充填剤(シリカ)1重量部、充填剤(炭酸カルシウム)171重量部、接着付与剤(エポキシシラン)2重量部、イオウ粉0.1重量部、さらに老化防止剤W-500(川口化学工業(株) 製、「アンテージ W-500」)とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤(ブチルベンジルフタレート)14重量部、充填剤(カーボン)1重量部、充填剤(炭酸カルシウム)7重量部、加硫促進剤(チウラム系+ジチオジチオカルバミン酸塩系)0.8重量部、さらに酸化剤(ZnO_2)2重量部とを配合し、三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

【実施例4】ポリサルファイドポリマー(東レチオコール(株) 製、「チオコールLP23」)100重量部に

可塑剤（ブチルベンジルフタレート）52重量部、充填剤（シリカ）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）171重量部、接着付与剤（エポキシシラン）2重量部、イオウ粉0.1重量部、さらに老化防止剤DAHQ（大内新興化学工業（株）製、「ノクラック DAH」）とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤（ブチルベンジルフタレート）14重量部、充填剤（カーボン）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）7重量部、加硫促進剤（チウラム系+ジチオジチオカルバミン酸塩系）0.8重量部、さらに酸化剤（ ZnO_2 ）2重量部とを配合し、三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

〔実施例5〕ポリサルファイドポリマー（東レチオコール（株）製、「チオコールLP23」）100重量部に可塑剤（ブチルベンジルフタレート）52重量部、充填剤（シリカ）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）171重量部、接着付与剤（エポキシシラン）2重量部、イオウ粉0.1重量部、さらに老化防止剤W-500（川口化学工業（株）製、「アンテージ W-500」）とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤（ブチルベンジルフタレート）14重量部、充填剤（カーボン）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）7重量部、加硫促進剤（チウラム系+ジチオジチオカルバミン酸塩系）0.8重量部、さらに酸化剤（ ZnO_2 ）2重量部とを配合し、三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

〔実施例6〕ポリサルファイドポリマー（東レチオコール（株）製、「チオコールLP23」）100重量部に可塑剤（ブチルベンジルフタレート）52重量部、充填剤（シリカ）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）171重量部、接着付与剤（エポキシシラン）2重量部、イオウ粉0.1重量部、さらに酸化剤（ CaO ）2重量部とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤（ブチルベンジルフタレート）14重量部、充填剤（カーボン）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）7重量部、加硫促進剤（チウラム系+ジチオジチオカルバミン酸塩系）0.8重量部とを三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

〔実施例7〕ポリサルファイドポリマー（東レチオコール（株）製、「チオコールLP23」）100重量部に可塑剤（ブチルベンジルフタレート）52重量部、充填剤（シリカ）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）171重量部、接着付与剤（エポキシシラン）2重量部、イオウ粉0.1重量部、さらに酸化剤（ ZnO ）2重量部とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤（ブチルベンジルフタレート）14重量部、充填剤（カーボン）1重量部、充填剤

（炭酸カルシウム）7重量部、加硫促進剤（チウラム系+ジチオジチオカルバミン酸塩系）0.8重量部とを三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

〔比較例1〕ポリサルファイドポリマー（東レチオコール（株）製、「チオコールLP23」）100重量部に充填剤（カーボン）50重量部を配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤（ブチルベンジルフタレート）15重量部を配合し、三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

〔比較例2〕ポリサルファイドポリマー（東レチオコール（株）製、「チオコールLP23」）100重量部に可塑剤（ブチルベンジルフタレート）52重量部、充填剤（シリカ）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）171重量部、接着付与剤（エポキシシラン）2重量部、イオウ粉0.1重量部とを配合し、三本ロールで混練し主剤を得た。また、 MnO_2 10重量部と、可塑剤（ブチルベンジルフタレート）14重量部、充填剤（カーボン）1重量部、充填剤（炭酸カルシウム）7重量部、加硫促進剤（チウラム系+ジチオジチオカルバミン酸塩系）0.8重量部、さらに酸化剤（ ZnO_2 ）2重量部とを配合し、三本ロールで混練し硬化剤を得た。このようにして得られた主剤、硬化剤を混合させ硬化型組成物とした。

【0016】各実施例および比較例により得られた硬化型組成物の諸物性の測定方法および測定結果は次のとおりである。

〔初期物性の測定〕上記各実施例及び比較例の硬化型組成物の初期物性を測定するために、主剤、硬化剤を混合し、 $50^{\circ}C \times 1$ 日間硬化させ2mm厚のシート状硬化物を得た。この2mm厚の硬化物をASTM D412に規定されているDie C型に切り抜き、速度500mm/minの速度で引張り試験を行い、100%伸張時の強度（100%M: kg/cm^2 ）及び最大引張り強度（Tmax: kg/cm^2 ）を測定した。結果を表1及び2に示した。

〔温水浸せき後の物性の測定〕上記各実施例及び比較例の硬化型組成物の温水浸せき後の物性を測定するために、主剤、硬化剤を混合し、 $50^{\circ}C \times 1$ 日間硬化させ2mm厚のシート状硬化物を得た。この硬化物を $80^{\circ}C$ 温水に7日間浸せきさせた後、ASTM D412に規定されているDie C型に切り抜き、速度500mm/minの速度で引張り試験を行い、100%伸張時の強度（100%M: kg/cm^2 ）及び最大引張り強度（Tmax: kg/cm^2 ）を測定した。結果を表1及び2に示した。

〔温水浸せき後の引張り強度低下率〕上記各実施例及び比較例の硬化型組成物の温水浸せき後の引張り強度低下率は、（（初期の引張り強度）－（温水浸せき後の引張

り強度) / (初期の引張り強度) × 100 で算出し、
100%伸張時の強度(100%M)及び最大引張り強
度(Tmax)のそれぞれの低下率について%で表し、

表1及び2に示した。

【0017】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	比較例1
<u>組成 (重量部)</u>			
主剤			
ポリサルファイドポリマー (チオコールLP23)	100	100	100
充填剤 (カーボン)	50	50	30
老化防止剤 (ノクラック DAH)	2	---	---
老化防止剤 (アンテージ W-500)	---	2	---
硬化剤			
MnO ₂	10	10	10
可塑剤 (ブチルベンジルフタレート)	14	14	14
<u>初期物性</u>			
100%M (kg/cm ²)	20.6	20.2	16.1
Tmax (kg/cm ²)	32.3	35.7	19.1
<u>温水浸せき後の物性</u>			
100%M (kg/cm ²)	13.1	13.8	9.3
Tmax (kg/cm ²)	16.3	18.0	12.3
<u>温水浸せき後の引張り強度低下率</u>			
100%M低下率 (%)	36	32	42
Tmax低下率 (%)	50	50	46

【0018】

【表2】

表 2

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2
<u>組成 (重量部)</u>				
主剤				
ポリサルファイドポリマー (チオコールLP23)	100	100	100	100
可塑剤 (ブチルベンジルフタレート)	52	52	52	52
充填剤 (シリカ)	1	1	1	1
充填剤 (炭酸カルシウム)	171	171	171	171
接着付与剤 (エポキシシラン)	2	2	2	2
イオウ粉	0.1	0.1	0.1	0.1
老化防止剤 (ノクラック DAH)	---	2	---	---
老化防止剤 (アンテージ W-500)	---	---	2	---
硬化剤				
MnO ₂	10	10	10	10
可塑剤 (ブチルベンジルフタレート)	14	14	14	14
充填剤 (カーボン)	1	1	1	1
充填剤 (炭酸カルシウム)	7	7	7	7
加硫促進剤 (チウムジチオカルバミン酸塩)	0.8	0.8	0.8	0.8
酸化剤 (ZnO ₂)	2	2	2	---
<u>初期物性</u>				
100%M (kg/cm ²)	16.4	10.6	9.6	11.2
Tmax (kg/cm ²)	17.7	16.0	15.9	15.3
<u>温水浸せき後の物性</u>				
100%M (kg/cm ²)	9.4	6.0	6.1	5.0
Tmax (kg/cm ²)	11.7	9.6	8.6	7.3
<u>温水浸せき後の引張り強度低下率</u>				
100%M低下率 (%)	43	43	36	55
Tmax低下率 (%)	44	40	46	52

【0019】

【表3】

表 3

	実施例6	実施例7	比較例2
<u>組成 (重量部)</u>			
<u>主剤</u>			
ポリサルファイドポリマー (チオール LP23)	100	100	100
可塑剤 (ブチルベンジルフタレート)	52	52	52
充填剤 (シリカ)	1	1	1
充填剤 (炭酸カルシウム)	171	171	171
接着付与剤 (エポキシシラン)	2	2	2
イオウ粉	0.1	0.1	0.1
酸化剤 (CaO)	--2	--	--
酸化剤 (ZnO)	---	--2	---
<u>硬化剤</u>			
MnO ₂	10	10	10
可塑剤 (ブチルベンジルフタレート)	14	14	14
充填剤 (カーボン)	1	1	1
充填剤 (炭酸カルシウム)	7	7	7
加硫促進剤 (チアム系+ジチアルキルベンジ系)	0.8	0.8	0.8
<u>初期物性</u>			
100%M (kg/cm ²)	11.7	13.8	11.2
Tmax (kg/cm ²)	18.2	21.1	15.3
<u>温水浸せき後の物性</u>			
100%M (kg/cm ²)	7.5	7.3	5.0
Tmax (kg/cm ²)	9.8	11.0	7.3
<u>温水浸せき後の引張り強度低下率</u>			
100%M低下率 (%)	36	47	55
Tmax低下率 (%)	45	48	52

表1～3から明らかなように、本発明の硬化型組成物は、温水浸せき後の引張り強度低下率が比較例に比べ明らかに小さいことがわかる。

【0020】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の硬化型組成物は、チオール基含有ポリマーと、硬化剤のMnO₂とともに、老化防止剤及び／又は酸化剤を含有している

ので、温水浸せき後の引張り強度低下率が効果的に抑制できる。

【0021】よって、本発明の硬化型組成物は、耐温水浸せき性を必要とするような、複層ガラスシーリング材、建築用シーリング材及び各種接着剤等に有効に使用することが出来る。